

51

Int. Cl. 3:

**C 08 G 59/10**

C 08 G 73/02

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 29 16 356 A 1**

**Offenlegungsschrift**

# **Offenlegungsschrift**

# **29 16 356**

11

21

22

43

Aktenzeichen:

P 29 16 356.2

Anmeldetag:

23. 4. 79

Offenlegungstag:

13. 11. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyätheraminen

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Streit, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Bobenheim;  
Fikentscher, Rolf, Dipl.-Chem. Dr.; Melzer, Jaroslav, Dipl.-Ing.;  
Scharf, Emil, Dipl.-Chem. Dr.; Kolhaupt, Reinhold, Dipl.-Chem. Dr.;  
6700 Ludwigshafen

**DE 29 16 356 A 1**

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Poly-  
ätheraminen durch Kondensieren von Di- und Polyaminen  
5 mit Chlorhydrinäthern bei höheren Temperaturen,  
dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) Di- oder Polyamine mit 2 bis 10 Stickstoffatomen  
mit
- b) Chlorhydrinäthern aus 1 Mol eines zweiwertigen  
10 Alkohols mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, deren  
Äthoxylierungsprodukte, die bis zu 18 Äthylen-  
oxideinheiten enthalten, Glycerin oder Polygly-  
cerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält,  
und mindestens 2 bis 8 Mol Epichlorhydrin
- 15 umsetzt, wobei man 0,6 bis 2,5 Mol a) pro Mol Chlor-  
hydrin-Gruppierung im Chlorhydrinäther b) einsetzt,  
zunächst in polaren, mit Wasser mischbaren Lösungs-  
mitteln in Abwesenheit von Wasser oder unter weit-  
gehendem Ausschluß von Wasser bei Temperaturen von  
20 110 bis 200°C kondensiert und dann eine Alkali-  
metall- oder Erdalkalimetallbase in einer solchen  
Menge zugibt, um mindestens 20 % des bei der Konden-  
sation entstandenen Chlorwasserstoffs zu neutrali-  
sieren, und nachkondensiert.
- 25
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man zunächst mindestens 35 % der Komponente b)  
in Abwesenheit von Wasser mit der Komponente a) kon-  
densiert, danach neutralisiert und den Rest der Kom-  
ponente b) zufügt und in Gegenwart von Wasser nach-  
kondensiert.
- 30

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Nachkondensation in Gegenwart von Wasser bei  
einem pH-Wert oberhalb von 8 vorgenommen wird.
- 5 4. Verwendung der Polyätheramine, die nach dem Verfahren  
gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellt werden, als  
Flockungsmittel, Retentionsmittel und Entwässerungs-  
hilfsmittel bei der Herstellung von Papier.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyäther-  
aminen

5 Aus der DE-OS 24 36 386 ist ein Verfahren zur Herstellung  
von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten bekannt,  
bei dem man Polyalkylenpolyamine, die 15 bis 500 Alkylen-  
imineinheiten enthalten, mit Bischlorhydrinäthern von  
Polyalkylenoxiden bei Temperaturen von 20 bis 100°C in  
10 wäßriger Lösung umsetzt. Die Harzlösungen haben in  
20- bis 25 %iger wäßriger Lösung bei einer Temperatur  
von 25°C eine Viskosität von mehr als 300 mPas und wer-  
den als Entwässerungsbeschleuniger und Retentionsmittel  
in der Papierindustrie verwendet. Die bei der Herstellung  
der Kondensationsprodukte eingesetzten Polyalkylenpoly-  
15 amine mit 15 bis 500 Alkylenimineinheiten werden durch  
Polymerisieren von Äthylenimin erhalten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wirksame Hilfs-  
mittel für die Herstellung von Papier zur Verfügung zu  
20 stellen, ohne dabei auf irgendeine bei der Kondensation  
eingesetzte Komponente monomeres Äthylenimin aufpropfen  
zu müssen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur  
25 Herstellung von wasserlöslichen Polyätheraminen durch  
Kondensieren von Di- oder Polyaminen mit Chlorhydrinäthern  
bei höheren Temperaturen dadurch gelöst, daß man

- a) Di- und Polyamine mit 2 bis 10 Stickstoffatomen mit  
b) Chlorhydrinäthern aus 1 Mol eines zweiwertigen  
Alkohols mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, deren Äthoxy-  
lierungsprodukte, die bis zu 18 Äthylenoxideinheiten  
5 enthalten, Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu  
15 Glycerineinheiten enthält, und mindestens 2 bis  
8 Mol Epichlorhydrin

umsetzt, wobei man 0,6 bis 2,5 Mol a) pro Mol Chlorhydrin-  
gruppierung im Chlorhydrinäther b) einsetzt, zunächst in  
10 polaren, mit wasser mischbaren Lösungsmitteln in Abwesenheit  
von Wasser oder unter weitgehendem Ausschluß von Wasser bei  
Temperaturen von 110 bis 200°C kondensiert und dann eine  
Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbase in einer solchen  
Menge zusetzt, um mindestens 20 % des bei der Kondensation  
15 entstandenen Chlorwasserstoffs zu neutralisieren, und nach-  
kondensiert.

Geeignete Di- und Polyamine, die als Komponente a) bei der  
Kondensationsreaktion eingesetzt werden, sind Äthylendiamin,  
20 1,2- und 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diamino-  
butan, 1,5-Pentamethylendiamin sowie die entsprechenden  
Isomeren, Pentamethylendiamine und Oligoamine wie Diäthylen-  
triamin, Dipropylentriamin, Aminopropyläthylendiamin, Tri-  
äthylentetramin, Diaminopropyläthylendiamin, Trisamino-  
25 propylamin, Tetraäthylenpentamin, Polyäthylenimin und Poly-  
propylenimin mit jeweils 6 bis höchstens 10 Stickstoffato-  
men. Vorzugsweise verwendet man Äthylendiamin und die iso-  
meren Propylendiamine sowie Mischungen aus Äthylendiamin  
und Diäthylentriamin oder Äthylendiamin und Diaminopropyl-  
30 äthylendiamin oder Äthylendiamin und Triäthylentetramin,  
wobei die Mischungen mindestens 15 Gew.% Äthylendiamin  
enthalten.

35

Als Komponente b) werden bei der Kondensationsreaktion Chlorhydrinäther eingesetzt, die als Vernetzer für die Amine mit mindestens 2 Stickstoffatomen wirken. Die Chlorhydrinäther sind bekannte Verbindungen. Sie werden hergestellt, indem man 1 Mol eines zweiwertigen Alkohols mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, deren Äthoxylierungsprodukte, die bis 18 Äthylenoxideinheiten enthalten, Glycerin bis zu 18-fach Äthoxyliertes Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält, mit mindestens 2 bis 8 Mol Epihalohydrin umsetzt. Diese Umsetzung kann in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden und wird in der Regel durch Zugabe von Lewis-Säuren katalysiert. Als Epihalohydrin kommen in der Praxis nur Epichlorhydrin und Epibromhydrin in Betracht, von denen Epichlorhydrin bevorzugt eingesetzt wird. Geeignete zweiwertige Alkohole, die mit den Epihalohydrinen umgesetzt werden, sind beispielsweise Glykol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Butandiol-1,2 sowie Äthoxylierungsprodukte von Glykol, Propandiolen und Butandiolen, soweit diese Produkte bis zu 18 Äthylenoxid-Einheiten enthalten. Ein Mol der genannten Diöle wird vorzugsweise mit 2 bis 10 Mol Äthylenoxid umgesetzt. Halohydrinäther werden auch durch Umsetzung von Glycerin, 1- bis 18-fach Äthoxyliertem Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält, mit Epihalohydrinen hergestellt.

Als polare, mit Wasser mischbare Lösungsmittel, eignen sich 1- und mehrwertige Alkohole, sofern sie vollständig mit Wasser mischbar sind, Dioxan, Tetrahydrofuran sowie verätherte Polyole, z.B. Monoäther von Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, die jeweils mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoholen veräthert sind, sowie Polyäther, die Diäthylenglykol, Dimethyläther, Diäthylenglykoldiäthyläther und Diäthylenglykoldibutyläther. Vor-

Zugsweise verwendet man als polare, mit Wasser mischbare Lösungsmittel solche Verbindungen, deren Siedepunkt oberhalb  $110^{\circ}\text{C}$  liegt. Beim Einsatz von Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt unterhalb von  $110^{\circ}\text{C}$  ist es erforderlich, die Kondensationsreaktion in Druckapparaturen durchzuführen. Der Einfachheit halber arbeitet man jedoch unter Normaldruck und verwendet als Lösungsmittel vor allem Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Diäthylenglykolmonomethyläther und Diäthylenglykolmonobutyläther. Es ist selbstverständlich möglich, auch Mischungen der in Betracht kommenden Lösungsmittel einzusetzen.

Die Komponenten a) und b) werden in wasserfreier Form oder unter weitgehendem Ausschluß von Wasser, z.B. bei einem Wassergehalt von höchstens 10 Gew.% in den polaren, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln bei Temperaturen von  $110$  bis  $200^{\circ}\text{C}$  kondensiert. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise wasserfrei, kann jedoch bis zu 10 Gew.% Wasser enthalten. Der Wassergehalt des Reaktionssystems wird im wesentlichen durch die Reaktionstemperatur bestimmt. Liegt der Wassergehalt zu hoch und der Siedepunkt des Gemisches damit zu niedrig, so kann es erforderlich sein, zunächst Wasser aus dem System abzudestillieren. Der Feststoffgehalt der Komponenten a) und b) im polaren, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel liegt zwischen 5 und 80 Gew.%. Die Kondensation kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Es ist beispielsweise möglich, die Komponenten a) und b) bei Raumtemperatur mit dem polaren, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel zu mischen und das Gemisch dann auf höhere Temperatur zu erhitzen. Eine bessere Kontrolle des Reaktionsablaufes ist jedoch dann gewährleistet, wenn man die Komponente a) in dem polaren, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel vorlegt, auf Temperaturen zwischen  $110$  und  $180^{\circ}\text{C}$  erhitzt und dann die Komponente b) nach Maßgabe des Verbrauchs zuführt, wobei man die Komponente b) in Mischung

- mit dem polaren Lösungsmittel dem Reaktionsansatz zuführt.<sup>1</sup>  
Eine weitere Variation der Kondensation besteht darin, daß man zunächst einen Teil, z.B. 5 bis 15 % der miteinander zu kondensierenden Komponenten a) und b) in einem Lösungsmittel vorlegt und auf Reaktionstemperatur erhitzt, so daß die  
5 Kondensation startet und dann den Rest der Komponenten a) und b) nach Maßgabe des Verbrauchs bei der Kondensation - erkenntlich an der Reaktionstemperatur - kontinuierlich oder portionsweise in das Reaktionssystem einbringt. Die  
10 Kondensation in dem polaren, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel ist nach etwa 3 bis 6 Stunden beendet. Die Temperatur während der Kondensation beträgt vorzugsweise 130 bis 160°C.
- 15 Dann gibt man zum Reaktionssystem eine Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbase, um den bei der Kondensationsreaktion entstandenen Halogenwasserstoff zumindest teilweise zu neutralisieren. Unter Alkalimetallbasen sollen jedoch nicht Ammoniak und Amine verstanden werden, sondern in  
20 erster Linie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid sowie gegebenenfalls Lithiumhydroxid. Als Erdalkalimetallbasen kommen Magnesiumoxid, Calciumoxid sowie die entsprechenden Hydroxide als auch Bariumhydroxid und Bariumoxid in Betracht. Die Basen können dem Reaktionssystem, gelöst in  
25 Glykol oder irgend einem anderen Alkohol, als Pulver oder auch in Form einer wäßrigen Lösung zugesetzt werden. Man verwendet eine solche Menge einer Base, um mindestens 20 % des bei der Kondensation entstandenen Chlorwasserstoffs zu neutralisieren. Nach dem Zusatz der Base erfolgt  
30 die Nachkondensation. Die Nachkondensation kann in dem Temperaturbereich von 110 bis 200°C durchgeführt werden, sofern die Base in wasserfreier Form zugesetzt wurde. Sofern man es jedoch vorzieht, die Basen in wäßriger Form zuzugeben, wird die Nachkondensation in einem Temperaturbereich von 50 bis 100°C vorgenommen. Sie wird höchstens so-  
35



weit fortgeführt, bis man gerade noch wasserlösliche Harze erhält. Bei der Nachkondensation entstehen wäßrige Harzlösungen, die bei einer Konzentration des Harzes von 20 Gew.-% und einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von 100 bis 10000, vorzugsweise 400 bis 2000 mPas haben.

Eine weitere Variation des Verfahrens besteht darin, daß man bei der Hauptkondensation noch nicht die gesamte Menge der Komponente b) zufügt, sondern nur bis zu 90 Gew.-% und den Rest der Komponente b) erst nach der Zugabe einer anorganischen Base in das Reaktionssystem einbringt und die Nachkondensation durchführt. Die Nachkondensation ist nach etwa 3 bis 7 Stunden beendet. Da bei fortschreitender Kondensation die Viskosität der Polyätheramine ansteigt, setzt man bei der Nachkondensation Wasser zu, um die Viskosität des Reaktionsgemisches zu erniedrigen. Die Reaktionsgemische werden nach Abschluß der Nachkondensation mit Wasser auf einen Feststoffgehalt in der Größenordnung von 10 bis 25 Gew.-% verdünnt. Man erhält klare wäßrige Lösungen von Polyätheraminen, die als Flokkungsmittel, Retentionsmittel und Entwässerungshilfsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet werden können. Die wasserlöslichen Polyätheramine werden zu diesem Zweck dem Papierstoff vor der Blattbildung in Mengen von 0,01 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf trockenen Faserstoff, zugesetzt.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe, sofern nichts anderes vermerkt ist. Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte wurden als Entwässerungshilfsmittel getestet und bezüglich dieser Eigenschaft mit bekannten Entwässerungshilfsmitteln verglichen. Die Entwässerungsbeschleunigung wurde durch die Mahlgradsenkung in °SR charakterisiert. Der Mahlgrad in

- SR wurde nach der Vorschrift des Merkblattes 107 des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure bestimmt. Sämtliche Viskositätsangaben beziehen sich auf Messergebnisse, die an 20 gew.-%igen Lösungen bei einer Temperatur von 20°C mit einem Haake-Rotationsviskosimeter ermittelt wurden, wobei in dem Viskositätsbereich unter 1000 mPas ein Schergefälle von 49 sec<sup>-1</sup> und darüber ein solches von 24,5 sec<sup>-1</sup> eingestellt wurde.
- 10 Herstellung des Chlorhydrinäthers 1  
2716 Teile eines Polyäthylenoxids des mittleren Molekulargewichts von 200 werden in einem Kolben vorgelegt, auf 60°C unter Rühren erhitzt und mit 285 Teilen Epichlorhydrin versetzt. Nach Zusatz von 5,4 Teilen BF<sub>3</sub>-Hydrat als Katalysator  
15 fñgt man bei einer Temperatur von 70°C unter Eiskñhlung innerhalb von 90 Minuten 2565 Teile Epichlorhydrin zu. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei einer Temperatur von 70°C erhält man einen Chlorhydrinäther von Polyäthylenglykol, bei dem das Molverhältnis Polyäthylenglykol zu Epichlorhydrin 1 : 2,2 betrñgt.  
20

#### Beispiel 1

- In einem beheizbaren Kessel, der mit einem Rñhrer und Thermometer ausgestattet ist, werden 120 Teile Äthylendiamin  
25 und 320 Teile wasserfreies Glykol vorgelegt und auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Zu der homogenen Mischung gibt man innerhalb von 2 Stunden unter Rñhren 318 Teile des Chlorhydrinäthers 1. Danach wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 145 bis 155°C erhñht. Nach einer  
30 Reaktionszeit von 2 Std. bei der angegebenen Temperatur gibt man im Abstand von 45 Minuten 2 x je 65 Teile einer 50 %igen Lñsung des Chlorhydrinäthers 1 in Glykol zu.  
45 Minuten nach der letzten Zugabe wird eine teilweise Neutralisation vorgenommen, indem man 116 Teile konzentrierte wñßrige Natronlauge zur Harzlñsung zuffñgt (Neu-  
35

Tralisation von 67 % des bei der Kondensation entstandenen Chlorwasserstoffs). Die Temperatur wird auf 80°C erniedrigt. Durch Zugabe von 1090 Teilen Wasser zum Reaktionsgemisch wird ein Feststoffgehalt von 20 % eingestellt.

5    Danach gibt man bei einem pH-Wert zwischen 10 und 10,5 270 Teile des Chlorhydrinäthers 1 zu und sorgt durch Zugabe von 213 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge dafür, daß der pH-Wert zwischen 10 und 10,5 gehalten wird. Die Harzlösung besitzt einen Wirkstoffgehalt von 18 % und hat

10    eine Viskosität von 490 mPas bei einer Temperatur von 20°C (Polyätheramin 1).

15

20

25

30

35

Vergleichsbeispiel 1

60 Teile Äthylendiamin werden mit 190 Teilen des Chlorhydrinäthers 1 eines Polyalkylenglykols vom Molekulargewicht 200 gemischt und 2 Stunden auf eine Temperatur von 100°C erhitzt. Man gibt dann 46 Teile konzentrierter wäßriger Natronlauge zu und läßt anschließend 64 Teile des Chlorhydrinäthers 1 innerhalb von 3 Stunden zutropfen, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf 90°C gehalten wird. Damit die Viskosität des Reaktionsgemisches nicht zu stark ansteigt, verdünnt man kontinuierlich durch Zugabe von insgesamt 780 Teilen Wasser. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wird durch Zusatz von 44 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge zwischen 10 und 10,5 gehalten. Die Harzlösung hat einen Wirkstoffgehalt von 20 % und eine Viskosität von 650 mPas bei einer Temperatur von 20°C.

Vergleichsbeispiel 2

60 Teile Äthylendiamin werden in einem mit Rührer und Thermometer ausgestatteten beheizbaren Gefäß mit 334 Teilen Chlorhydrinäther 1 und 263 Teilen einer Lösung aus 40 Teilen Wasser und 60 Teilen Isopropanol gemischt und auf 70°C erhitzt. Nach 15 Minuten versetzt man die Reaktionsmischung mit 125 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden fügt man zum Reaktionsgemisch bei einem pH-Wert von 10,5 noch 2 x jeweils 10 Teile einer 60 %igen wäßrigen Lösung des Chlorhydrinäthers 1 zu. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 343 Teilen Was-

ser auf 30 % Wirkstoffgehalt verdünnt und der pH-Wert durch Zugabe von 5 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge von 9,1 auf 10,3 erhöht. Anschließend wird die Harzlösung noch 4 x mit 9 Teilen einer 30 %igen wäßrigen Lösung des Chlorhydrinäthers 1 versetzt. Nach 90 Minuten bei einer Temperatur zwischen 70 und 80°C verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 584 Teilen Wasser auf einen Wirksubstanzgehalt von 20 %. Die Viskosität dieser Lösung beträgt bei 20°C 710 mPas.

10

Die im Beispiel 1 und in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhaltenen Harzlösungen wurden als Entwässerungshilfsmittel getestet. Als Papierstoff dienten Zeitungen, die mit Hilfe eines Ultraturraxgerätes stippenfrei aufgeschlagen wurden. Die Prüfungen wurden jeweils bei 2 verschiedenen pH-Werten und unterschiedlichen Zusatzmengen an Harz durchgeführt. Ohne Harzzusatz wurde ein Mahlgrad von 80 °SR erhalten.

20

Tabelle 1

	Harzlösung gemäß	Zusatz %	°SR	°SR
			bei pH 6,8	bei pH 4,5
		-	80	80
25	Beispiel 1	0,03	74	72
		0,06	62	63
		0,09	51	-
	Vergl.- bsp. 1	0,03	79	74
30		0,06	77	70
		0,09	75	-
	Vergl.- bsp. 2	0,03	77	75
		0,06	72	67
35		0,09	68	

### Herstellung von Chlorhydrinäther 2

Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 wird bei einer Temperatur von 75°C in Gegenwart von Bortri-  
fluoridhydrat mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1 : 3  
5 umgesetzt.

### Beispiel 2

135 Teile Äthylendiamin werden in 320 Teilen wasserfreiem  
Diglykol gelöst und auf eine Temperatur von 100°C erhitzt.  
10 Innerhalb von 90 Minuten läßt man 315 Teile des Chlorhy-  
drinäthers 2 zufließen, wobei die Temperatur auf 130°C  
steigt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 90 Mi-  
nuten lang bei einer Temperatur von 140°C nachkondensiert,  
mit 50 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge und 86  
15 Teilen einer 50 %igen Lösung des Chlorhydrinäthers 2 in  
wasserfreiem Diglykol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird  
danach 1 Std. lang auf eine Temperatur von 140°C erhitzt  
und dann mit 100 Teilen einer konzentrierten wäßrigen Na-  
tronlauge versetzt (Neutralisation von 80 % des bei der  
20 Kondensation entstandenen Chlorwasserstoffs). Die Harzlö-  
sung wird anschließend mit 380 Teilen eines Chlorhydrin-  
äthers 3 nachvernetzt, der durch Umsetzung eines Polyäthv-  
lenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 mit  
2,6 Mol Epichlorhydrin erhalten wurde. Die Nachvernetzung  
25 des Harzes wird bei einer Temperatur von 75°C innerhalb von  
5 Stunden bei einem pH-Wert zwischen 9,5 und 10,5 durchge-  
führt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 400 Teilen Was-  
ser verdünnt, so daß eine Harzlösung mit einem Wirkstoffge-  
halt von 19 % und einer Viskosität von 1100 mPas anfällt.

30

### Vergleichsbeispiel 3

Eine Mischung aus 120 Teilen Chlorhydrinäther 2 und 46 Teil-  
en Äthylendiamin werden auf eine Temperatur von 80°C er-  
hitzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt infol-  
35 ge der exothermen Reaktion bis auf 135°C an und fällt in-

nerhalb 1 Stunde auf 120°C ab. Zu der hochviskosen, gerade noch rührbaren Harzmasse läßt man dann langsam 32 Teile konzentrierte wäßrige Natronlauge zulaufen. Bei einer Temperatur von 95°C fügt man 53,5 Teile des Chlorhydrinäthers 2 und verdünnt im Laufe der Reaktionszeit, die 4 Stunden beträgt, kontinuierlich mit insgesamt 590 Teilen Wasser. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wird laufend kontrolliert und durch Zugabe von insgesamt 58 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge auf Werte oberhalb von 10 gehalten. Man erhält eine 18 prozentige Harzlösung, deren Viskosität 690 mPas bei 20°C beträgt.

In der Tabelle 2 sind die Werte für die Entwässerungsschleunigung angegeben, die mit den Harzen gemäß Beispiel 2 bzw. Vergleichsbeispiel 3 erhalten wurden. Die Faserstoffsuspension bestand aus 80 % gebleichtem Sulfitzellstoff, der 20 % Clay enthielt.

Tabelle 2

Harzlösung gemäß	Zusatz %	°SR	°SR
		bei pH 6,8	bei pH 4,5
	-	74	74
Beispiel 2	0,03	65	67
	0,06	54	53
Vergl. bsp. 3	0,03	69	74
	0,06	60	65

Beispiel 3

120 Teile Äthylendiamin werden in 320 Teilen Propylen-glykol gelöst, auf eine Temperatur von 80°C erwärmt und mit 398 Teilen des Chlorhydrinäthers 1 versetzt. In-folge der exothermen Reaktion steigt die Temperatur auf 140°C an und wird 3 Stunden aufrechterhalten. Danach wer-

030046/0035

den noch jeweils 2 x innerhalb von 30 Minuten 65 Teile einer 50 %igen Lösung des Chlorhydrinäthers 1 in wasserfreiem Propylenglykol zugegeben. Dann fügt man auf einmal 117 Teile konzentrierte wäßrige Natronlauge zu (Neutralisation von 56 % des bei der Kondensation entstandenen Chlorwasserstoffs), läßt 1 Stunde bei einer Temperatur von 120°C reagieren, und fügt danach 795 Teile Wasser zu, so daß sich ein Wirkstoffgehalt von 25 % einstellt. Nach Zusatz von 194 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge stellt sich ein pH-Wert von 10 ein. Dann wird das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 75°C mit 2059 Teilen einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Chlorhydrinäthers 1 versetzt. Die Nachkondensation ist nach 3 Stunden bei einer Temperatur von 75°C beendet. Man fügt anschließend noch 450 Teile Wasser hinzu, so daß man eine Harzlösung erhält, deren Wirkstoffgehalt 18 % beträgt. Die Viskosität dieser Lösung bei einer Temperatur von 20°C ist 570 mPas.

#### Vergleichsbeispiel 4

Eine Mischung aus 200 Teilen Chlorhydrinäther 1 und 60 Teilen Äthylendiamin werden auf eine Temperatur von 70°C erhitzt. Infolge der exothermen Reaktion steigt die Temperatur des Gemisches auf 140°C an und fällt nach etwa 2 Stunden auf 120°C ab. Die bei dieser Temperatur nicht mehr rührbare Masse wird zunächst mit 32 Teilen einer konzentrierten wäßrigen Natronlauge und anschließend mit 24 Teilen eines Chlorhydrinäthers 4 aus einem Polyäthylenglykol des Molekulargewichts 400 und 2,2 Mol Epichlorhydrin versetzt. Die Nachvernetzung des Reaktionsgemisches wird innerhalb von 3 Stunden bei einer Temperatur von 90°C vorgenommen. Dabei verdünnt man das Reaktionsgemisch kontinuierlich mit 800 Teilen Wasser. Außerdem fügt man während der Nachkondensationsphase 58 Teile konzentrierte wäßrige Natronlauge zu, um den pH-Wert in dem Bereich von 10 bis 10,5 zu halten. Man

030046/0035



erhält eine 18 %ige Lösung, die bei einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von 660 mPas hat.

Die Eignung der gemäß Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 4 hergestellten Harzlösungen als Entwässerungshilfsmittel wird an einem Stoff geprüft, der aus 80 % gebleichtem Sulfitzellstoff und 20 % Zellstoff aus Zeitungen bestand. Die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

10 Tabelle 3

Harzlösung gemäß	Zusatz %	°SR bei pH 6,7	°SR bei pH 4,8
	-	74	74
15 Beispiel 3	0,03	62	56
	0,04	59	
	0,06	53	51
	0,08	50	
20 Vergl.- bsp. 4	0,03	69	65
	0,06	60	59
	0,08	57	

25 Chlorhydrinäther 5 wird hergestellt aus einem Polyäthylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 300, das unter Bortrifluoridkatalyse bei einer Temperatur von 75°C mit Epichlorhydrin umgesetzt wurde. Das Molverhältnis von Polyäthylenglykol zu Epichlorhydrin betrug 1 : 2,2.

30 Beispiel 4

Eine Mischung aus 135 Teilen Äthylendiamin und 232 Teilen Glykol wird in einem beheizbaren Reaktionsgefäß, das mit Thermometer und einem Rührer versehen ist, auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Dazu gibt man innerhalb von 35 90 Minuten insgesamt 437 Teile des Chlorhydrinäthers 5 in

5 aliquoten Teilen. Man läßt 1 Stunde bei einer Temperatur von 155°C nachreagieren, versetzt mit 50 Teilen konzentrierter, wäßriger Natronlauge (Neutralisation von 32 % des bei der Kondensation entstandenen Chlorwasserstoffs) und danach mit 120 Teilen einer 50 %igen Lösung des Chlorhydrinäthers 5 in Glykol. Die Temperatur der Reaktionsmischung beträgt dann 135°C. In Abständen von 30 Minuten fügt man dann 2 x jeweils 50 Teile einer konzentrierten wäßrigen Natronlauge zu und verdünnt die Reaktionsmischung durch Zugabe von 1134 Teilen Wasser auf einen Wirkstoffgehalt von 25 %. Diese Lösung wird dann bei einer Temperatur in dem Bereich zwischen 70 und 80°C und einem pH-Wert zwischen 10 und 10,6 mit 1927 Teilen einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Chlorhydrinäthers 5 umgesetzt und durch Zugabe von 35 Teilen Wasser auf einen Wirkstoffgehalt von 20 % verdünnt. Die erhaltene Harzlösung hat bei einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von 540 mPas.

Das Harz wird als Entwässerungshilfsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Als Stoff dienten Zeitungen, die stippenfrei mit Hilfe eines Ultraturraxgerätes aufgeschlagen wurden. Folgende Werte wurden für die Entwässerungsbeschleunigung erhalten:

Tabelle 4

Harzlösung gemäß	Zusatz %	°SR	°SR
Beispiel 4	-	74	74
	0,03	60	62
	0,06	54	58
	0,08	50	
	0,09		56

Beispiel 5

Eine Mischung aus 230 Teilen eines Gemisches aus Äthylen-  
diamin, Aminopropyläthylendiamin und Diaminopropyläthy-  
lendiamin im Molverhältnis 1 : 1 : 1 und 320 Teilen Trigly-  
kol wird auf 100°C erhitzt und portionsweise mit 318 Teilen  
des Chlorhydrinäthers 1 versetzt. Die Hauptkondensation wird  
bei einer Temperatur von 145°C durchgeführt. Nach 3 Stunden  
fügt man zur teilweisen Neutralisation (39 % des entstandenen  
Chlorwasserstoffs werden neutralisiert) 55 Teile konzentrier-  
te wäßrige Natronlauge zu und hält das Gemisch noch 1 Stunde  
lang bei einer Temperatur von 135°C. Dann fügt man innerhalb  
von 1 Stunde jeweils in 2 Portionen 65 Teile einer 50%igen  
Lösung des Chlorhydrinäthers 1 in wasserfreiem Triglykol zu  
und stellt danach den pH-Wert der Reaktionsmischung durch  
Zugabe von 62 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge  
auf einen Wert von 90 ein. Die Reaktionsmischung wird mit  
1370 Teilen Wasser verdünnt und in dem Temperaturbereich  
von 75 bis 85°C bei einem pH-Wert von 9,5 bis 10,7 inner-  
halb von 5 Stunden durch Zugabe von 1588 Teilen einer  
20 %igen wäßrigen Lösung des Chlorhydrinäthers 3 nachkon-  
densiert. Man erhält eine 18 %ige Harzlösung, die bei ei-  
ner Temperatur von 20°C eine Viskosität von 910 mPas hat.

Vergleichsbeispiel 5

115 Teile des im Beispiel 5 beschriebenen Amingemisches  
werden mit 180 Teilen des Chlorhydrinäthers 1 gemischt und  
auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Die Temperatur des  
Reaktionsgemisches steigt dann infolge der exothermen Re-  
aktion relativ rasch auf 120°C, bei der die Kondensation  
2 Stunden lang durchgeführt wird. Anschließend versetzt  
man das Gemisch mit 109 Teilen einer konzentrierten wäß-  
rigen Natronlauge und 64,5 Teilen eines Chlorhydrinäthers 3  
und kondensiert 4 Stunden bei einer Temperatur von 95°C.  
Damit die Reaktionsmischung gerührt werden kann, ist es  
erforderlich, während der weiteren Kondensation kontinu-

030046/0035

Terlich insgesamt 790 Teile Wasser zuzufügen. Eine 18 %ige Harzlösung hat eine Viskosität von 700 mPas bei 20°C.

Die Wirksamkeit der gemäß Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 5 hergestellten Harze wird an einem Stoff geprüft, der durch stippenfreies Aufschlagen von Zeitungen mit Hilfe eines Ultraturaxgerätes hergestellt wird. Die für die Entwässerungsbeschleunigung erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

10

Tabelle 5

Harzlösung gemäß	Zusatz %	°SR bei pH 6,9	°SR bei pH 4,5
15	-	70	70
	0,03	61	58
Beispiel 5	0,04	57	
	0,06	51	55
	0,09	44	52
20			
Vergl.- bsp. 5	0,03	66	69
	0,06	59	62
	0,09	52	58

25 Beispiel 6

Eine Mischung aus 348 Teilen Diaminopropyläthylendiamin und 390 Teilen Glykol wird auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und innerhalb von 2 Stunden mit 318 Teilen des Chlorhydrinäthers 1 versetzt. Die Hauptkondensationsreaktion wird bei einer Temperatur von 150°C vorgenommen. Nachdem man den gesamten Chlorhydrinäther zugesetzt hat, hält man die Reaktionsmischung noch 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 150°C und gibt danach noch 2 x jeweils 65 Teile einer 50 %igen Lösung des Chlorhydrinäthers 1 in wasserfreiem Glykol zu, läßt danach 1 Stunde

35

bei einer Temperatur von 155°C reagieren und stellt durch Zugabe von 117 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge (Neutralisation von 69 % des bei der Kondensation entstandenen Chlorwasserstoff) einen alkalischen pH-Wert ein. Dann fügt man zum Reaktionsgemisch 1434 Teile Wasser hinzu, so daß man eine 20 %ige Harzlösung erhält und gibt auf einmal 2232 Teile einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Chlorhydrinäthers 3 hinzu. Bei einer Temperatur zwischen 75 und 80°C und einem pH-Wert zwischen 10 und 10,6, der durch Zugabe von 96 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge erreicht wird, erfolgt die Nachkondensation. Nach 6 Stunden erhält man eine Harzlösung mit einem Wirkstoffgehalt von 18 % und einer Viskosität bei einer Temperatur von 20°C von 950 mPas.

#### 15 Vergleichsbeispiel 6

Ein Gemisch aus 149 Teilen des Chlorhydrinäthers 1 wird mit 140 Teilen Diaminopropylamin auf eine Temperatur von 70°C erhitzt. Infolge der exothermen Reaktion steigt die Temperatur des Gemisches auf 130°C an. Nach 90 Minuten fällt die Temperatur auf 120°C. Man erhält dann eine hochviskose, nicht mehr rührbare Masse, zu der man 200 Teile Wasser und 90 Teile konzentrierte wäßrige Natronlauge zugeibt. Der pH-Wert der Lösung beträgt dann 9,5 bis 10,5. Dazu gibt man dann 109 Teile eines Chlorhydrinäthers 4 und führt die Kondensation 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 90°C fort. Während dieser Zeit läßt man kontinuierlich 1290 Teile Wasser zulaufen, damit das Reaktionsgemisch gerührt werden kann. Die Harzlösung hat einen Wirkstoffgehalt von 18 % und bei einer Temperatur von 20°C eine Viskosität von 790 mPas.

Die Produkte werden als Entwässerungshilfsmittel an einem Papierstoff getestet, der durch stippenfreies Aufschlagen von Zeitungen mit Hilfe eines Ultraturraxgerätes erhalten wurde. Die Ergebnisse für die Entwässerungsbeschleunigung,

die bei Einsatz der Harze gemäß Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6 erhalten wurden, sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

5 Tabelle 6

	Harzlösung gemäß	Zusatz %	°SR bei pH 7,6	°SR bei pH 4,8
		-	71	71
10	Beispiel 6	0,03	63	63
		0,04	61	
		0,06	57	60
		0,09	51	58
15	Vergl.- bsp. 6	0,03	70	68
		0,06	68	65
		0,09	65	64

20 Herstellung eines Oligochlorhydrinäthers von Polyglycerin

920 Teile Glycerin und 10 Teile Natriumacetat werden in einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 260 bis 270°C erhitzt. Nachdem man 180,5 Teile Wasser abdestilliert hat, erhält man ein Polyglycerin, das durchschnittlich 3,4 Glycerineinheiten pro Molekül aufweist.

400 Teile dieses Kondensationsproduktes werden mit 3,5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 6,5 Teilen Bortrifluorid-Dihydrat und 315 Teilen Epichlorhydrin versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden bei einer Temperatur in dem Bereich von 70 bis 85°C erhält man den Chlorhydrinäther 6, der 2,4 Mol Epichlorhydrin pro Mol Polyglycerin enthält.

35

Beispiel 7

257 Teile des Chlorhydrinäthers 6, 74 Teile Äthylendiamin und 160 Teile Glykol werden 5 Stunden auf eine Temperatur in dem Bereich zwischen 140 und 150°C erhitzt. Danach fügt man innerhalb 1 Stunde nochmals 78 Teile einer 50 %igen Lösung des Chlorhydrinäthers 6 in Glykol zu. Nach 90 Minuten versetzt man das Reaktionsgemisch mit 80 Teilen einer konzentrierten wäßrigen Natronlauge (Neutralisation von 72 % des bei der Kondensation entstandenen Chlorwasserstoffs), wobei sich eine Temperatur von 130°C einstellt. Eine Nachkondensation wird durchgeführt, indem man zu dieser Lösung 389 Teile einer 50 %igen Lösung des Chlorhydrinäthers 6 in wasserfreiem Glykol zufügt. Der pH-Wert der Lösung wird durch Zugabe von 64 Teilen konzentrierter wäßriger Natronlauge zwischen 9,5 und 10,9 gehalten. Die Nachkondensation erfolgt innerhalb von 90 Minuten in einem Temperaturbereich von 70 bis 80°C. Danach fügt man zum Reaktionsgemisch 1333 Teile Wasser und 59 Teile Chlorhydrinäther 6 zu und hält die Temperatur des Reaktionsgemisches 90 Minuten auf 75°C. Durch Zusatz einer Mischung aus 37 Teilen Ameisensäure und 97 Teilen Wasser wird der pH-Wert der Mischung auf 7 eingestellt. Die Lösung hat dann einen Wirkstoffgehalt von 20 % und eine Viskosität von 920 mPas bei einer Temperatur von 20°C. Die Harzlösung wird als Entwässerungshilfsmittel verwendet. Als Stoff dienten Zeitungen, die stippenfrei mit Hilfe eines Ultraturaxgerätes aufgeschlagen wurden. Für die Entwässerungsbeschleunigung wurden folgende Werte ermittelt:

030046/0035

Tabelle 7

Harzlösung gemäß	Zusatz %	°SR bei pH 4,8	°SR bei pH 6,8
5	-	74	74
Beispiel 7	0,03	67	65
	0,06	64	59
	0,08	62	55
	0,09	60	
10	0,12		51

Beispiel 8

60 Teile Äthylendiamin werden zusammen mit 280 Teilen des Chlorhydrinäthers 1 in 550 Teilen 95 %igem Isopropanol (enthält 5 % Wasser) bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wird in einem Autoklaven unter Rühren bei einem Anfangsdruck von 5 at bei 30°C auf 150°C erhitzt. Der Druck steigt dabei auf 11,6 at an. Nach 5 Stunden Reaktionszeit bei 150°C wird abgekühlt und entspannt. 445 Teile des 32 %igen Harzgemisches werden mit 42 Teilen konz. Natronlauge auf pH 9,1 gestellt (Neutralisation von 69 % des bei der Kondensation anfallenden Chlorwasserstoffs) und mit 83 Teilen Wasser verdünnt. Die 25 %ige Lösung wird mit 325 Teilen einer 20 %igen Vernetzerlösung des Chlorhydrinäthers 5 bei pH 9 bis 9,5 vernetzt. Der pH-Wert wird während der Reaktion durch Zugabe von 46 Teilen konz. Natronlauge konstant gehalten. Nach 3 Stunden Reaktionszeit tritt eine deutliche Viskositätszunahme auf. Die Lösung wird mit 800 Teilen Wasser verdünnt und nach weiteren 2 Stunden wird mit 249 Teilen Wasser ein Wirkstoffgehalt von 10 % eingestellt. Diese Lösung besitzt bei 20°C eine Viskosität von 750 mPas; als 20 %ige Lösung besitzt das Harz jedoch bei 20°C eine Viskosität von 6500 mPas.

030046/0035



Als Stoffmodell dienten Zeitungen, aufgeschlagen im Ultraturrax, bei der Prüfung der Entwässerungsbeschleunigung gemäß Beispiel 1 verwendet. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

5

Tabelle 8

Harzlösung gemäß	Zusatz. %	°SR	°SR
		bei pH 7,0	bei pH 4,5
10 Beispiel 8	-	60	56
	0,03	48	49
	0,06	38	46
	0,08	36	43
	0,09	35	42
	0,12	33	-
15			

20

25

30

35

<p>82708 C/47 BASFA G</p>	<p>A97 F09</p>	<p>BADI 23.04.79 *DI 2916-356</p>	<p>23.04.79-DI-916356 (13.11.80) C08g-59/10 C08g-73/02</p>	<p>Cooler soluble polyether amine prepn. - by reacting di- or polyamine(s) with chlorohydrin ether(s) of alcohol(s) or glycerol, used for dewatering agents for paper</p>	<p>Water soluble polyetheramines are prepd. by (i) condensing (a) di- or polyamines (I) contg. 2-10N atoms with (b) chlorohydrin ethers (II) (prepd. from 1 mol. divalent 2-5C alcohol, its ethoxylated adduct contg. up to 18 ethylene oxide units, glycerol or polyglycerol contg. up to 15 glycerol units and 2-8 mol. epichlorohydrin), at 110-200°C in polar, water miscible solvents in the absence or extensive exclusion of water, (ii) adding an alkali(ne earth) metal base to neutralise <math>\geq 20\%</math> of the HCl formed by the condensn. and (iii) post-condensing. (I) is used in an amt. of 0.6-2.5 mol. per mol. chlorohydrin gp. in (II).</p>	<p>USE S</p>	<p>The polyetheramines are used as flocking, retention and dewatering aids in paper prodn. The aids are prepd. without the necessity of having to graft components used during the condensn. with ethylene imine.</p>	<p>A(5-J9, 12-W6C) F(5-A6C).</p>	<p>DETAILS</p>	<p>26</p>	<p> <p>Pref. <math>\geq 35\%</math> (II) is condensed with (I) in the absence of water, neutralised, the rest of (II) added and post-condensed in the presence of water pref. at pH <math>&gt; 8</math>. (I) may be pref. ethylene diamine or the mixts. with diethylene triamine, diaminopropylethylene diamine or triethylene tetramine or propylene diamines. The alcohol in (II) is e.g. propane - or butane diol.</p> <p>EXAMPLE</p> <p>Ethylene diamine (120 pt.wt.) and glycol (320 pt.wt.) were heated to 85°C and a chlorohydrin ether (318 pt.wt.) prepd. by reacting epichlorohydrin (2565 pt.wt.) with a mixt. of polyethylene glycol (2716 pt.wt.) with a mol.wt. of 200, BF<sub>3</sub>-hydrate (5.4 pt.wt.) and epichlorohydrin (285 pt.wt.) for 4 hrs at 70°C, added over 2 hrs. and reacted for 2 hrs. at 145-155°C. Two 50% solns. (65 pt.wt.) of the chlorohydrin ether in the glycol was added to the mixt. at an interval of 45 min. and after 45 min. after the last addition, the mixt. was neutralised by adding a concentrated aq. NaOH soln. (116 pt.wt.). The temp. was decreased to 80°C, water (1090 pt.wt.) added and then the chlorohydrin ether (270 pt.wt.) and a concentrated NaOH soln. (213 pt.wt.) added to maintain the</p> </p>
-------------------------------	----------------	---------------------------------------	--	---	--	--------------	---	----------------------------------	----------------	-----------	--

soln. at a pH of 10-10.5. The soln. (0.03%) was added to newspaper as a dewatering aid and the mixt. beaten at a pH of 6.8, in an Ultraturrax device (RTM). The paper had a grinding degree of 74°SR.(24pp952).

DT2916356

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**